

FORMATION OF METAL OXIDE FILM

Patent Number: JP7086270
Publication date: 1995-03-31
Inventor(s): IMAI KEITAROU; others: 02
Applicant(s): TOSHIBA CORP
Requested Patent: ☐ JP7086270
Application Number: JP19930229277 19930914
Priority Number(s):
IPC Classification: H01L21/314; C23C16/50; H01L27/04; H01L21/822
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To prevent the deterioration of permittivity of a metal oxide film formed by CVD by using metal compound gas which contains at least carbon or halogen and the plasma gas of the material which contains oxygen and hydrogen as the gas for forming the metal oxide film.

CONSTITUTION:In case of forming a metal oxide film by CVD, metal compound gas, which contains at least carbon or halogen, and the plasma gas of the material which contains oxygen and hydrogen are used as the gas for forming the metal oxide film. For example, the temperature of a substrate to be treated is kept at 600 deg.C-800 deg.C, the temperatures of material tanks 7 and 6 are kept at 220 deg.C and 25 deg.C, respectively, and material gas of Sr(dpm)₂ and Ti (iOC₃H₇)₄ is introduced into a film forming chamber 1 with the carrier gas Ar. Then, a microwave discharging device 18 is turned on, H₂O/O₂ mixed gas in plasma condition is introduced into the film forming chamber 1 and a strontium titanate film is formed on the substrate 4 to be treated.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-86270

(43) 公開日 平成7年(1995)3月31日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/314	A	7352-4M		
C 2 3 C 16/50				
H 0 1 L 27/04				
21/822				
		8832-4M	H 0 1 L 27/04	C
			審査請求 未請求 請求項の数 2	OL (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-229277

(22) 出願日 平成5年(1993)9月14日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 今井 馨太郎

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 清利 正弘

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 岡野 晴雄

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

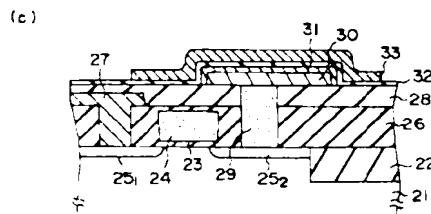
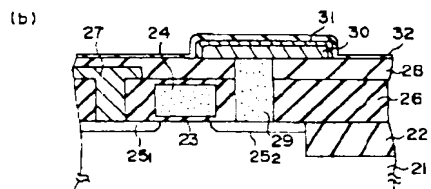
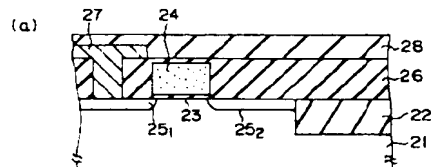
(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54) 【発明の名称】 金属酸化膜の形成方法

(57) 【要約】

【目的】 誘電率の低下を防止し得る金属酸化膜の形成方法を提供すること。

【構成】 原料として有機金属を用いたCVD法によりキャパシタ絶縁膜32としてのSrTiO₃膜を形成する際に、反応室内に上記有機金属と同時に酸素ガスおよび水蒸気のプラズマを導入する。



の少なくとも1つを含む金属化合物ガスと、酸素および水素を含む物質のプラズマガスとを用いることを特徴とする。

【0016】上記酸素および水素を含む物質は、アルコール類、または水蒸気と酸素とを含む物質であることが好ましい。

【0017】

【作用】本発明（請求項1）によれば、炭素およびハロゲンの少なくとも1つを含む金属化合物に対応して適切な酸素および水素を含む物質のプラズマガスを用いることにより、成膜時に不純物が金属酸化膜中に混入するのを防ぎ、誘電率の低下を防止できる。

【0018】例えば、ハロゲンを含む金属化合物ガスを用いた場合には、酸素および水素を含む物質としてアルコール類や酸素ガスおよび水蒸気等を用いれば、OHフリーラジカルとハロゲンとの反応によって、ハロゲンを効果的に除去でき、誘電率の低下を防止できる。

【0019】また、炭素を含む金属化合物（有機金属等）ガスを用いた場合には、酸素および水素を含む物質として上記物質を用いれば、酸素、水素、水酸基等のラジカルと有機金属の分解生成物との反応によって、分解生成物を効果的に除去でき、誘電率の低下を防止できる。

【0020】

【実施例】以下、図面を参照しながら実施例を説明する。

【0021】図1は、本発明の第1の実施例に係る金属酸化膜（チタン酸ストロンチウム膜）の成膜方法において使用する成膜装置の概略構成を示す模式図である。

【0022】図中、1は成膜室を示しており、この成膜室1は真空ポンプ2により排気されるようになっている。成膜室1の内部にはヒーター3上に被処理基板4が置かれ加熱されるようになっている。

【0023】成膜室1へは、外部から反応ガスを供給する供給ラインが数系統用意されている。すなわち、ストロンチウムの原料であるSr(dpm)、を封入した原料タンク7に接続した第1のキャリアArライン14と、チタンの原料であるTi(iOC, H₂), を封入した原料タンク6に接続した第2のキャリアArライン15と、O₂ライン13およびH₂Oライン16とが用意されている。

【0024】H₂Oはヒーター（不図示）を備えたタンク8に封入されている。原料タンク6、7は、恒温槽5内に保持され一定の温度に保たれている。H₂Oライン16から供給されるH₂Oは、バルブ17を介して、O₂ライン13から供給されるO₂と合流し、これらは成膜室1にガスが導入される前段でマイクロ波放電装置18でプラズマ化されて成膜室1内に導入されるようになっている。

【0025】なお、各ライン13、14、15、16に

は、それぞれ、ガスの流量を制御するためのマスフローコントローラー10、11、12、9が設けられている。

【0026】次に上記の如き構成された成膜装置によるチタン酸ストロンチウム膜の形成方法について説明する。

【0027】まず、被処理基板4の温度をヒーター3により600℃～800℃に、原料タンク7、6の温度を恒温槽によりそれぞれ220℃、25℃に保持した状態で、原料ガス（Sr(dpm)、100SCCM、Ti(iOC, H₂), 40SCCM)をキャリアガス（Ar）とともに成膜室1内に導入する。このとき、H₂Oが封入されているタンク8は約40℃程度に保たれる。また、成膜室1内の圧力は1 Torrとする。

【0028】そして、マイクロ波放電装置18には30～500Wのパワーを投入し、H₂O/O₂混合ガス（H₂O 100SCCM、O₂ 50SCCM）を放電させ、プラズマ状態のH₂O/O₂混合ガスを成膜室1内に導入し、被処理基板1上にチタン酸ストロンチウム膜の成膜を行なう。

【0029】本実施例の方法によれば、不純物の混入が少ない良好な高誘電率のチタン酸ストロンチウム膜が得られた。これは本実施例のように、有機金属の原料を成膜室1内に供給する際に、水蒸気および酸素を成膜室1の前段に設けられたマイクロ波放電装置18で一旦プラズマ状態に置くことにより酸素、水酸基、水素等のラジカルを発生させることにより、これらが分解生成物と瞬時に反応し、分解物を効果的に除去できるからである。このような効果は、有機金属原料中に弗素を含むSr(hfa)₂、Ba(hfa)₂等を用いる場合にも、上記ラジカルと弗素とが効果的に反応するため有効である。

【0030】更に、本実施例によれば、水蒸気を供給しているので酸化反応を促進し、成膜速度が向上する効果も期待される。

【0031】なお、本実施例では、ストロンチウム、チタンの原料として、それぞれ、Sr(dpm)、Ti(iOC, H₂), を用いたが、他の原料ガスを用いても良い。例えば、ストロンチウム原料として、弗素を含む上記したSr(hfa)₂等を用いることも可能であり、この場合にも不純物混入の無いチタン酸ストロンチウム膜の形成が可能である。

【0032】なお、本実施例では、プラズマの発生にマイクロ波放電を用いた場合について説明したがRF放電またはその他の方法で形成しても同様の効果が得られる。

【0033】図2は、本発明の第2の実施例に係るDRAMの製造方法を示す工程断面図である。ここでは、第1の実施例を用いて形成されるチタン酸ストロンチウム膜をDRAMのキャパシタ絶縁膜に適用した例を取り上

【0046】次に図4(d)に示すように、 n^+ 型多結晶シリコン膜41をLPCVD法により形成した後、エッチバック法により n^+ 型多結晶シリコン41をソース・ドレイン拡散層36、上のコンタクトホール内のみに残存せしめる。次いで単結晶シリコン基板31の全面にスパッタ法により下部電極となる窒化チタン膜42を形成し、通常のフォトエッチング法により、パターニングして下部電極42を形成する。

【0047】次に単結晶シリコン基板31の全面にニオブ添加チタン酸ストロンチウム膜43をCVD法により形成する。ここで、ニオブ添加チタン酸ストロンチウム膜43の成膜にあたっては、ストロンチウム、チタン、ニオブの原料として、 $Sr(hfa)_2$ 、 $100SCCM$ 、 $Ti(i-OC_2H_5)_4$ 、 $40SCCM$ 、 $Nb(OC_2H_5)_5$ 、(全流量の1~2%程度)を用い、これらを Ar ガスでバブリングして供給する。成膜温度は $150^\circ C$ 、成膜室内の圧力は $1 Torr$ とした。

【0048】このとき、メタノール(CH_3OH)を2.45GHz、50Wのマイクロ波放電にプラズマ化して、OHフリーラジカルを生成し、これを上記原料ガスとともに供給する。

【0049】次に反応性イオンエッチング法によりニオブ添加チタン酸ストロンチウム膜43を加工して下部電極42上のみに残存させた後、全面にキャパシタ絶縁膜としてのチタン酸ストロンチウム膜44をCVD法により形成する。ここで、チタン酸ストロンチウム膜44の成膜にあたっては、ストロンチウム、チタンの原料として、それぞれ、 $Sr(hfa)_2$ 、 $100SCCM$ 、 $Ti(i-OC_2H_5)_4$ 、 $40SCCM$ を用い、これらを Ar ガスでバブリングして供給する。成膜温度は $150^\circ C$ 、成膜室内の圧力は $1 Torr$ とした。

【0050】このとき、流量 $30SCCM$ のメタノール(CH_3OH)を2.45GHz、50Wのマイクロ波放電によりプラズマ化して、OHフリーラジカルを生成し、これを上記原料ガスとともに供給する。

【0051】最後に、図4(d)に示すように、上部電極(プレート電極)45となるニッケル膜をスパッタ法によりキャパシタ絶縁膜44上に形成した後、これをパターニングすることで上部電極45を形成して、メモリの基本構造が完成する。その後、通常のLSIの製造プロセスに従って、パッシベーション膜の形成工程、配線の形成工程等を経てDRAMの作成が終了する。

【0052】本実施例の方法によれば、不純物の混入が少ない良好な高誘電率のキャパシタ絶縁膜が得られた。これは本実施例のように、成膜時にアルコール類など水酸基を含むガスをプラズマ状態にして生成した活性種であるOHフリーラジカルを原料ガスとともに供給した場合には、Fなどのハロゲンや炭酸イオンが金属と結合することが抑制されるからである。

【0053】その例として、エタノール(C_2H_5OH)

H)を反応槽前段でプラズマ化することによってOHフリーラジカルを生成供給して、 $Sr(hfa)_2$ をガスソースとして用いてチタン酸ストロンチウムを成膜した場合の成膜条件と膜中のFの混入量(Sr に対する比率で示してある)の関係を図6に示した。図6の横軸にはアルコールをプラズマ状態におくために入力したマイクロ波のパワーをとっている。

【0054】この図6においては、10W乃至100W程度のパワー条件でアルコールをプラズマ状態を通して供給することでFが除去されることが分かる。これに対して、従来法である酸素を酸化剤として用いた試料ではFの除去効果は見られず、本発明の有効性が分かる。

【0055】アルコールはプラズマ化しなくてもOHフリーラジカルを生成する能力はあるが、反応性を高めるため、また高品質なキャパシタ絶縁膜(金属酸化膜)を得るには、アルコールを一旦プラズマ状態を通して解離させる方が効果的である。マイクロ波のパワーを大きくすることにより、金属酸化膜中からFが完全に除去されることが分かる。

【0056】なお、マイクロ波のパワーを大きくしていくことにより、再びFが膜中に残留する傾向が見られるが、これはアルコールの解離によって生成されたOHフリーラジカルが更に分解され、O原子、H原子に解離してしまい膜中からのFの除去能力が低下することによる。つまり、OHフリーラジカルを供給することが必要であることが分かる。

【0057】以上述べたように、本実施例によれば、ヘロブスカイト型結晶構造を乱すことなくキャパシタ絶縁膜となる金属酸化膜を成膜できるので、高い電荷保持能力を有するキャパシタが得られ、これにより信頼性の高いDRAMが得られる。

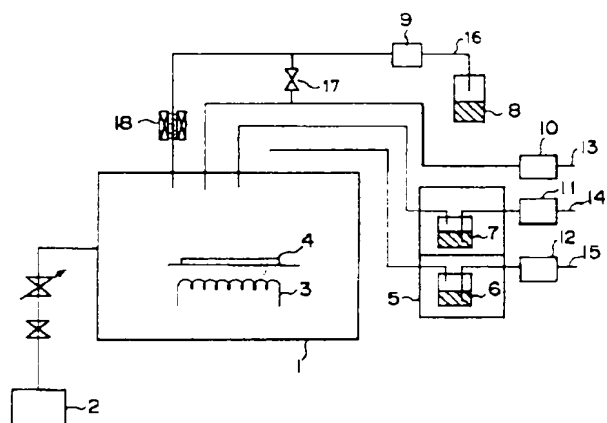
【0058】図5は、本発明の第4の実施例に係るDRAMの製造方法を示す工程断面図である。

【0059】第3の実施例と同様に、まず、図5(a)に示すように、単結晶シリコン基板51上に素子分離用絶縁膜52、ゲート酸化膜55、ゲート電極57、ソース・ドレイン領域56₁、56₂、第1の層間絶縁膜としてのシリコン酸化膜58、ソース・ドレイン領域56₃に連通するコンタクトホール、ビット線59を形成する。次いでCVD法により第2の層間絶縁膜である厚いシリコン酸化膜60を形成した後、ソース・ドレイン領域56₃に連通する第2のコンタクトホールを形成する。

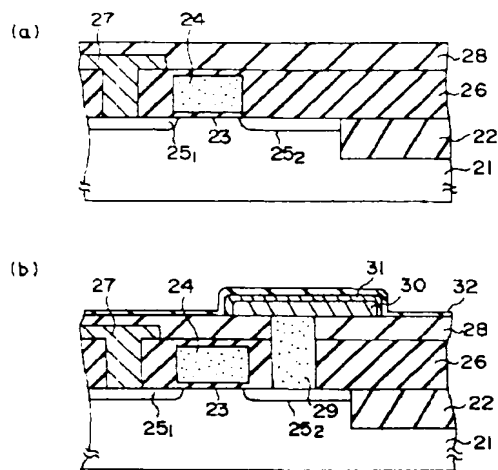
【0060】次に図5(b)に示すように、 n^+ 型多結晶シリコン膜61をLPCVD法により形成した後、エッチバック法により n^+ 型多結晶シリコン膜61をソース・ドレイン領域56₃、上のコンタクトホールの内部内のみに残存せしめる。次いでCVD法により、下部電極としてのタングステン膜62を n^+ 型多結晶シリコン膜61上に選択成長させ一部シリコン酸化膜60上にはみ出

ウム膜（キャパシタ絶縁膜）、65…ニオブ膜（上部電* *極）

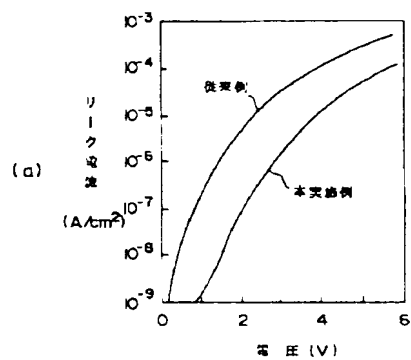
【図1】



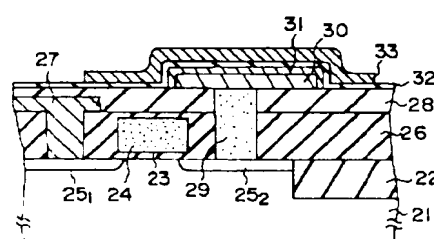
【図2】



【図3】

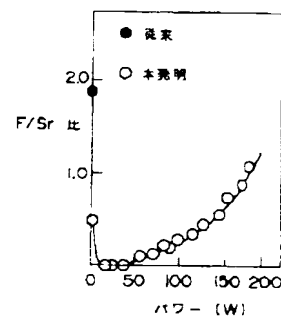
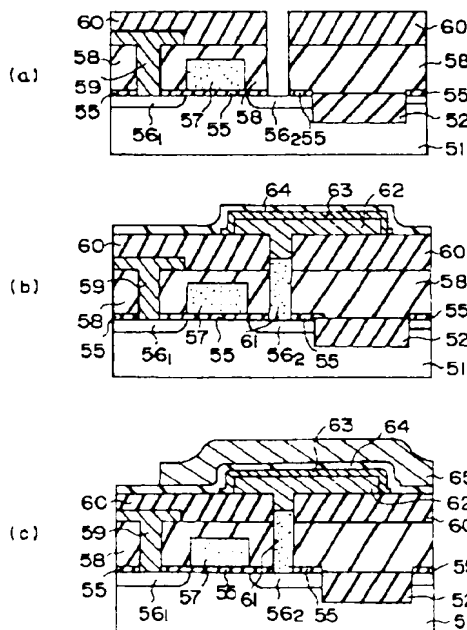
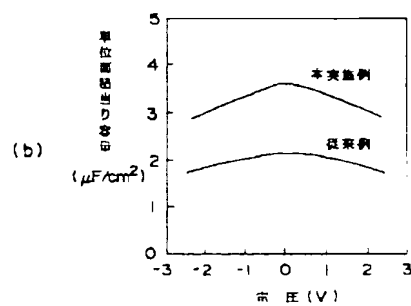


(c)



【図5】

【図6】



(117018C)

Teilübersetzung

(Offenlegung)

Entgegenhaltung 1:

JP Pat.-Offenlegung Nr. 07-086270 vom 31.03.1995

Anmeldung Nr. 05-229277 vom 14.09.1993

Anmelder: K.K. Toshiba, Kawasaki, Japan

Titel: Verfahren zur Bildung eines Metalloxidfilms

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Bildung eines Metalloxidfilms im CVD-Verfahren, dadurch gekennzeichnet, daß als Gase für die Bildung des Metalloxidfilms eine gasförmige Metallverbindung, welche mindestens eine Atomart aus der Gruppe des Kohlenstoffs und der Halogene enthält, und ein Sauerstoff und Wasserstoff enthaltendes Plasmagas verwendet werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Sauerstoff und Wasserstoff enthaltenden Substanz um einen Alkohol oder einen Wasserdampf und Sauerstoff enthaltende Zusammensetzung handelt.

Ausführliche Erläuterung der Erfindung (Auszug):

.....

[0006]

Es ist bekannt, daß die Perovskit-Kristallstruktur habe

atomare Polarisierung erzeugt und somit eine hohe Dielektrizitätskonstante entwickelt. Dies beruht darauf, daß die Zentraleatome des Kristallgitters in hohem Maße verschoben sein können. Zur Erreichung einer hohen Dielektrizitätskonstante ist daher notwendig, daß die Perovskit-Kristallstruktur ohne Störungen ausgebildet ist.

.....

Fig. 1: Schematische Ansicht der Struktur einer Filmbildungsvorrichtung für die Bildung eines Metalloxidfilms gemäß erfindungsgemäßem erstem Ausführungsbeispiel

.....

Bezugsziffern in Fig. 1:

1 ... Filmbildungskammer, 2 ... Vakuumpumpe, 3 ... Heizgerät, 4 ... zu behandelndes Substrat, 5 ... Thermostat, 6, 7 ... Ausgangstoftstank, 8 ... Tank, 9, 10, 11, 12 ... Massenflußkontroller, 13 ... O²-Leitung, 14, 15 ... Träger Ar-Leitung, 16 ... H₂O-Leitung, 17 ... Ventil, 18 ... Mikrowellenentladungsvorrichtung